



Available online: <http://ijhe.tums.ac.ir>

مقاله پژوهشی

## مقایسه کارایی نانورس خام و اصلاح شده با سورفکتانت کاتیونی در حذف ۴-کلروفنل از محیط‌های آبی

عبدالمطلب صید محمدی، علیرضا رحمانی، قربان عسگری، سمیه باجلان، امیر شعبانلو\*  
گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران

### چکیده

زمینه و هدف: منابع اصلی ۴-کلروفنل فاضلاب صنایع نفت، زغال، کاغذ و تولید رزین است. هدف از پژوهش حاضر مقایسه کارایی نانورس خام و اصلاح شده با سورفکتانت کاتیونی ترا دسیل تری متیل آمونیوم بروماید در حذف ۴-کلروفنل از محیط‌های آبی است. روش بررسی: تاثیر زمان تماس، pH اولیه محلول، مقدار جاذب و غلظت ۴-کلروفنل بعنوان پارامترهای موثر در فرایند جذب و تاثیر pH محلول اصلاح و مقدار سورفکتانت بعنوان پارامترهای موثر در میزان اصلاح نانورس بررسی گردید. نانورس اصلاح شده توسط طیف سنجی مادون قرمز (FTIR) و طیف سنجی پراش اشعه ایکس (XRD) تعیین ویژگی شد، در نهایت ایزوترم و سینتیک جذب بررسی گردید. یافته‌ها: با افزایش pH اولیه محلول از ۳ به ۱۱ کارایی حذف ۴-کلروفنل افزایش یافت، به طوری که در غلظت اولیه ۱۰۰ mg/L ۴-کلروفنل و ۰/۲۵ g نانورس اصلاح شده بعد از ۱۲۰ min کارایی جذب، برای pH ۳ و ۱۱ به ترتیب ۲۶ و ۹۴/۵ درصد بدست آمد. در همین شرایط و برای نانورس خام کارایی حذف به ترتیب ۲ و ۹ درصد بود. آنالیزهای FTIR و XRD به ترتیب تغییر ساختار نانورس از آب‌دوست به آب‌گریز و افزایش فاصله بین لایه‌های نانورس را آشکار ساخت. جذب ۴-کلروفنل بر نانورس خام و اصلاح شده با ایزوترم لانگمویر و سینتیک شبه درجه دوم مطابقت داشت، حداکثر ظرفیت جذب نانورس خام و اصلاح شده به ترتیب ۰/۵ و ۲۵/۷۷ mg/g بدست آمد. نتیجه‌گیری: اصلاح نانورس با سورفکتانت کاتیونی، کارایی جذب ۴-کلروفنل را افزایش داد.

### اطلاعات مقاله:

تاریخ دریافت: ۹۵/۱۰/۱۹  
تاریخ ویرایش: ۹۵/۱۲/۲۵  
تاریخ پذیرش: ۹۶/۰۱/۱۵  
تاریخ انتشار: ۹۶/۰۳/۳۱

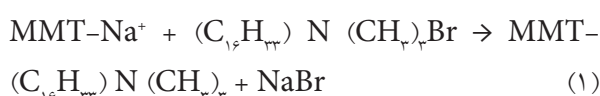
واژگان کلیدی: رس، سورفکتانت، ۴-کلروفنل، مونت موریلونیت، ایزوترم

پست الکترونیکی نویسنده مسئول:  
shabanlo\_a@yahoo.com

## مقدمه

کلروفنل‌ها از جمله ترکیبات آلی مقاوم و سمی هستند که فرایندهای تصفیه متداول قادر به حذف موثر آن نخواهد بود (۱). مدت زمان حضور این ترکیبات در منابع آبی هوایی طولانی و به سه ماه و نیم نیز می‌رسد (۲). فاضلاب‌های صنایعی نظیر: کاغذ، داروسازی، تولید آفت‌کش، پلاستیک و رزین و صنعت نفت، بعنوان اصلی‌ترین منابع کلروفنل‌ها در محیط زیست هستند (۳-۵). سازمان حفاظت محیط زیست آمریکا این ترکیبات را بعنوان آلاینده دارای اولویت طبقه‌بندی نموده است (۶). فرایندهای جذب سطحی به دلیل هزینه‌های پایین، انعطاف پذیری بالا، طراحی و راهبری ساده، قابلیت بالای حذف مواد سمی و خطرناک و در نهایت قابلیت استفاده مجدد از جاذب و بازیافت آلاینده‌های با ارزش، بعنوان یک فرایند موثر و کارا در تصفیه فاضلاب صنایع مورد توجه است (۷). کربن فعال بعنوان متداول‌ترین جاذب آلاینده‌های سمی مطرح بوده ولی هزینه بالای ساخت، فعال‌سازی و احیاء همواره بعنوان یک مشکل عمده مطرح است (۸، ۹). از این رو محققان جاذب‌های جایگزین را مورد مطالعه قرار داده‌اند؛ کانی‌های رس به دلیل پایداری شیمیایی و مکانیکی بالا، تنوع زیاد در جنس و گونه، ارزان بودن، سطح ویژه بالا و قدرت جذب بالا بسیار مورد توجه بوده است (۸). از میان انواع مختلف رس، مونت موریلونیت به دلیل داشتن ظرفیت تبادل کاتیون (CEC) و تخلخل بیشتر کاربرد بیشتری پیدا کرده است (۱۰-۱۲). مونت موریلونیت آلومینا سیلیکات‌های آبداری هستند که به دلیل حضور کاتیون‌های معدنی هیدراته در سطح دارای خاصیت هیدروفیل در طبیعت هستند، این پدیده سبب می‌شود نانورس در حالت عادی جاذبی بی اثر برای ترکیبات آلی باشد (۱۰، ۱۳-۱۵). اصلاح (Modification) نانورس به منظور بهبود خاصیت جذبی عبارت است از: روش‌های اصلاح معدنی، که شامل استفاده از اسید یا هیدروکسید فلزات است و روش اصلاح آلی، که بیشتر شامل استفاده از سورفکتانت‌های آلی است (۱۶). اصلاح سطح کانی رس توسط سورفکتانت، رس را از حالت

هیدروفیل به حالت ارگانوفیل / هیدروفوب تغییر می‌دهد که نتیجه آن افزایش فاصله بین لایه‌ای رس (d-spacing) است (۱۷). ارگانو رس (Organo-clay) محصول عملیات اصلاح آلی خواهد بود (۱۸). فرایندی که بین رس و سورفکتانت انجام می‌شود؛ واکنش تبادل کاتیون بین گروه عاملی سورفکتانت با کاتیون‌های روی سطح رس است که واکنش ۱ نمونه‌ای از فرایند تبادل کاتیون بین سدیم مونت موریلونیت و ستیل تری متیل آمونیوم بروماید را نشان می‌دهد (۱۹):



در زمینه کاربرد نانورس در تصفیه آلاینده‌ها و بهسازی محیط مطالعات گسترده‌ای انجام شده است؛ Nikkha و همکاران (۲۰) به منظور افزایش کارایی حذف آلاینده‌های نفتی، فوم پلی اورتان توسط نانورس ۲۰A cloisite اصلاح شد، میزان نانورس استفاده شده نسبت به فوم پلی اورتان ۳ درصد وزنی بود، ظرفیت جذب و کارایی حذف نفت به ترتیب ۱۶ و ۵۶ درصد افزایش داشت. Hassani و همکاران (۲۱) از نانورس اصلاح شده با سورفکتانت تری متیل اوکتیل آمونیوم بروماید به منظور حذف حشره‌کش دیازینون استفاده شد، با افزایش pH از محدوده ۳ به ۱۱ کارایی حذف کاهش یافت، داده‌های جذب بیشترین مطابقت با سینتیک شبه درجه دوم و ایزوترم لانگمویر داشت.

در زمینه کاربرد سورفکتانت، سورفکتانت‌های کاتیونی بیشترین کاربرد در این زمینه را دارند (۲۲، ۲۳). با توجه به ویژگی‌های خاص کانی رس، هدف از این مطالعه اصلاح نانو رس با سورفکتانت کاتیونی تترا دسیل تری متیل آمونیوم بروماید (Tetra Decyl Trimethyl Ammonium Bromide) (TDTAB) و مقایسه آن با نانورس خام در حذف ۴-کلروفنل از محلول‌های آبی بود، از این رو تاثیر زمان تماس، pH اولیه محلول، مقدار جاذب و غلظت ۴-کلروفنل بعنوان پارامترهای موثر در فرایند جذب و تاثیر pH محلول اصلاح و مقدار

محللول روی ۷ تنظیم گردید، از محللول تهیه شده به مقدار ۱۰ mL/min روی نانو رس که در داخل یک بشر ۵۰۰ mL بود اضافه شد و به مدت ۲۴ h در دمای اتاق (۱۸±۲ °C) توسط همزن و مگنت مخلوط شد، سپس به منظور جدا کردن نانورس، محللول به مدت ۱۵ min و با سرعت ۵۰۰۰ rpm سانتریفیوژ شد، نانورس اصلاح شده چند بار با آب مقطر آبکشی و در نهایت به مدت ۲۴ h در دمای ۶۰ °C خشک گردید (۹). به منظور بررسی تغییر pH محللول سورفکتانت بر میزان اصلاح و در نتیجه اثر آن بر کارایی حذف، همین روند برای محللول سورفکتانت با pH های ۴/۵ و ۸/۵ انجام شد.

### تعیین گروه‌های عامل و ساختار شیمیایی رس قبل و بعد از اصلاح

برای تعیین گروه‌های عامل و تغییر فاصله بین لایه‌ای نانو رس قبل و بعد از اصلاح، به ترتیب از آنالیز طیف سنجی مادون قرمز FTIR و آنالیز طیف سنجی پراش اشعه ایکس XRD استفاده شد.

### آزمایش‌های جذب

غلظت‌های مورد نیاز از ۴-کلروفنل توسط محللول مادر ۴-کلروفنل (۱ g، ۴-کلروفنل در ۱۰۰۰ mL آب مقطر) تهیه شد. آزمایش‌های جذب در سیستم ناپیوسته، در دمای محیط و در بشرهای ۱۰۰ mL انجام شد. تنظیم pH توسط H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> و NaOH با غلظت ۰/۱ M صورت گرفت. جهت اختلاط جاذب و آلاینده از همزن مغناطیسی و مگنت استفاده شد. بعد از اتمام زمان مورد نظر، از مایع رویی محللول جهت اندازه‌گیری غلظت ۴-کلروفنل، ۱ mL نمونه برداشت شد و به منظور اطمینان از نبود نانورس در محللول، نمونه به مدت ۵ min با سرعت ۵۰۰۰ rpm سانتریفیوژ شد. مقادیر جذب ۴-کلروفنل باقیمانده در نمونه‌ها طبق دستورالعمل Standard.D5530 Method با روش نورسنجی مستقیم توسط دستگاه اسپکتروفوتومتر UV-Vis در طول موج ۵۰۰ nm اندازه‌گیری شد (۲۴). نقطه بار صفر (pH<sub>zpc</sub>) نانو ذرات رس خام و اصلاح شده مطابق روش Su و همکاران (۷) تعیین شد. تاثیر زمان تماس (۱۵ تا ۲۴۰ min)، pH اولیه محللول (۳، ۵، ۷، ۹ و ۱۱)

سورفکتانت بعنوان پارامترهای موثر در میزان اصلاح نانورس بر کارایی حذف بررسی گردید و در نهایت ضرایب سینتیکی و ایزوترمیک مشخص شد.

### مواد و روش‌ها

این مطالعه کاربردی در مقیاس آزمایشگاهی و به صورت جریان ناپیوسته در زمستان ۱۳۹۳ در آزمایشگاه شیمی آب و فاضلاب دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی همدان انجام شد. نانو رس سدیم مونت موریلونیت با CEC برابر ۱۰۰ meq/g و ۴۸ درصد ترکیب شیمیایی (۵۰/۹۵ SiO<sub>2</sub>، ۱۹/۶ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>، ۱۵/۴۵ Li<sub>2</sub>O، ۵/۶۲ Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>، ۳/۲۹ MgO، ۰/۹۸ Na<sub>2</sub>O، ۰/۸۶ K<sub>2</sub>O، ۱/۹۷ CaO، ۰/۶۲ TiO<sub>2</sub>) و همچنین سورفکتانت TDTAB (فرمول شیمیایی (CH<sub>3</sub>)<sub>۱۳</sub>N(Br)(CH<sub>3</sub>)<sub>۲</sub> و جرم مولکولی برابر ۳۳۶/۳۹ g/mol) از شرکت سیگما آلدريج (Sigma Aldrich) تهیه شد، ۴-کلروفنل، هیدروکسید آمونیوم ۰/۵ N، فری سیانید پتاسیم، ۴-آمینوآنتی پیرین، سدیم هیدروکسید، اسید سولفوریک محصول شرکت مرک (Merck) آلمان بود.

### اصلاح نانورس با سورفکتانت TDTAB

به منظور اصلاح ۵ g از نانورس، با برقرار کردن معادله استوکیومتری بین CEC نانورس (۴۸ meq/g) و جرم مولکولی سورفکتانت TDTAB (۳۳۶/۳۹ g/mol) طبق روابط ۱ و ۲، معادل گرمی سورفکتانت برای اصلاح به میزان ۱ CEC معادل ۰/۸ g بدست آمد، بنابراین برای اصلاح به میزان CEC ۴-۰/۲۵ کافی است مقدار ۰/۸ در این محدوده ضرب شود.

$$48 \times 10^{-3} \times \frac{1 \text{ mol}}{1 \text{ eq}} \times \frac{333.39 \text{ g}}{1 \text{ mol}} = 16.17 \text{ g} \quad (1)$$

$$\frac{16.17 \text{ g TDTAB}}{? \text{ g TDTAB}} = \frac{100 \text{ g clay}}{5 \text{ g clay}} \rightarrow 0.8 \text{ g} \quad (2)$$

در نتیجه برای اصلاح به میزان ۱ CEC، ۰/۸ g سورفکتانت توسط آب مقطر به حجم ۵۰۰ mL رسانده شد، سپس pH

که در این معادله؛  $q_e$ : مقدار فنل جذب شده به ازاء واحد جرم جاذب  $mg/g$ ،  $q_m$ : ماکزیمم مقدار فنل جذب شده  $mg/g$ ،  $K_L$ : ثابت لانگمویر مرتبط با انرژی جذب برحسب  $L/mg$ ،  $C_e$ : غلظت تعادلی فنل بر حسب  $mg/L$ .  
با کاربرد معادله ۴ و محاسبه فاکتور بدون بعد  $R_L$  می توان مطلوبیت فرایند جذب در مدل لانگمویر را مشخص نمود، اگر  $R_L > 1$  جذب غیر قابل قبول،  $R_L = 1$  جذب خطی است، اگر  $0 < R_L < 1$  جذب قابل قبول است و در صورتی که  $R_L = 0$  جذب برگشت ناپذیر خواهد بود.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_e} \quad (4)$$

معادله خطی ایزوترم فروندلیچ در معادله ۵ نشان داده شده است؛ که در این معادله  $K_f$  و  $n$  ثابت های ایزوترم فروندلیچ هستند، که  $n < 1$  جذب ضعیف،  $n = 1-2$  جذب متوسط و  $n = 2-10$  جذب مطلوب را نشان می دهد.

$$\ln q_e = \ln K_f + n^{-1} \ln C_e \quad (5)$$

برای تعیین ضرایب سینتیکی جذب ۴-کلروفنل بر نانورس خام و نانورس اصلاح شده از مدل سینتیک شبه درجه اول و درجه دوم استفاده شد. برای این منظور از نه عدد بشر حاوی  $100 \text{ mL}$  نمونه استفاده شد، غلظت ۴-کلروفنل و مقدار جاذب در داخل بشرها به ترتیب برابر  $100 \text{ mg/L}$  و  $0.25 \text{ g}$  بود. بعد از تنظیم pH اولیه در مقدار بهینه، نمونه ها با سرعت  $250 \text{ rpm}$  همزده شد، سپس از بشرهای شماره ۱ تا ۹ به ترتیب در زمان های ۱۵، ۳۰، ۴۵، ۶۰، ۹۰، ۱۲۰، ۱۵۰، ۱۸۰ و  $240 \text{ min}$  نمونه گیری انجام و مقدار فنل باقیمانده اندازه گیری شد. معادله ۶ سینتیک شبه درجه اول را به صورت معادله خطی نشان می دهد (۲۳).

$$\ln(q_1 - q_t) = \ln q_1 - K_1 p t \quad (6)$$

(۲۳)، مقدار جاذب ( $0.05$ ،  $0.1$ ،  $0.15$ ،  $0.2$ ،  $0.25$ ،  $0.5$  و  $1.0 \text{ g}$ ) و غلظت اولیه ۴-کلروفنل ( $10$ ،  $25$ ،  $50$ ،  $75$ ،  $100$ ،  $200$  و  $300 \text{ mg/L}$ ) بعنوان فاکتورهای موثر بر کارایی نانورس خام و اصلاح شده مورد بررسی قرار گرفت. همچنین اثر بارگذاری سورفکتانت ( $0.25$  تا  $4 \text{ CEC}$ ) (۹) و اثر pH محلول اصلاح، در کارایی نانورس اصلاح شده در حذف ۴-کلروفنل بررسی شد. به منظور تجزیه و تحلیل داده های حاصل از این مطالعه و رسم نمودارها از نرم افزار Excel استفاده گردید.

### محاسبات کارایی حذف و ظرفیت جذب

کارایی حذف و ظرفیت جذب تعادل به ترتیب از معادلات ۱ و ۲ تعیین شد (۱۶).

$$E = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{m} \times V \quad (2)$$

که در آن؛ E: کارایی حذف بر حسب درصد،  $C_0$ : غلظت اولیه ۴-کلروفنل بر حسب  $mg/L$ ،  $C_e$ : غلظت تعادلی ۴-کلروفنل بر حسب  $mg/L$ ،  $q_e$ : ظرفیت جذب تعادلی بر حسب  $mg/g$ ، m جرم جاذب بر حسب  $g$ ، V: حجم محلول بر حسب L.

### تعیین مدل های ایزوترم و سینتیک جذب

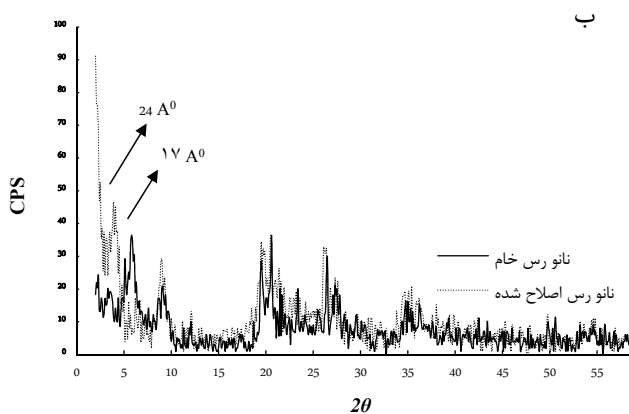
برای تعیین ضرایب ایزوترمی جذب ۴-کلروفنل بر نانورس خام و اصلاح شده از مدل های ایزوترم لانگمویر و فروندلیچ استفاده شد. هفت عدد بشر با حجم نمونه برابر  $100 \text{ mL}$  با pH بهینه جذب آماده شد، به تمام نمونه ها مقدار جاذب برابر  $0.25 \text{ g}$  وارد شد، غلظت ۴-کلروفنل به ترتیب در این هفت بشر برابر  $10$ ،  $25$ ،  $50$ ،  $75$ ،  $100$ ،  $200$  و  $300 \text{ mg/L}$  بود، زمان انجام فرایند جذب  $120 \text{ min}$  در نظر گرفته شد، در پایان این زمان میزان فنل باقیمانده در محلول اندازه گیری شد (۲۳). معادله ۳ معادله خطی ایزوترم لانگمویر را نشان می دهد (۲۳):

$$\frac{C_e}{q_e} = \left( \frac{1}{K_L q_m} \right) + \left( \frac{C_e}{q_m} \right) \quad (3)$$

## یافته‌ها

### آنالیز FTIR

شکل ۱ قسمت الف، طیف FTIR نانورس خام و نانورس اصلاح شده با سورفکتانت را نشان می‌دهد. مطابق شکل، جایگاه اکثر باندهای موجود در ساختار نانورس بعد از اصلاح با سورفکتانت کاتیونی TDTAB بدون تغییر می‌ماند که حاکی از حفظ ساختار کریستالی نانورس بعد از اصلاح است، بعد از اصلاح سه پیک جدید در جایگاه ۲۹۱۹، ۲۸۵۱ و  $1469\text{ cm}^{-1}$  در ساختار نانورس ایجاد شده است که به ترتیب مربوط به  $\text{CH}_2$ - غیر متقارن انبساطی،  $\text{CH}_2$ - متقارن انبساطی و  $\text{CH}_2$ - ارتعاش برشی است.



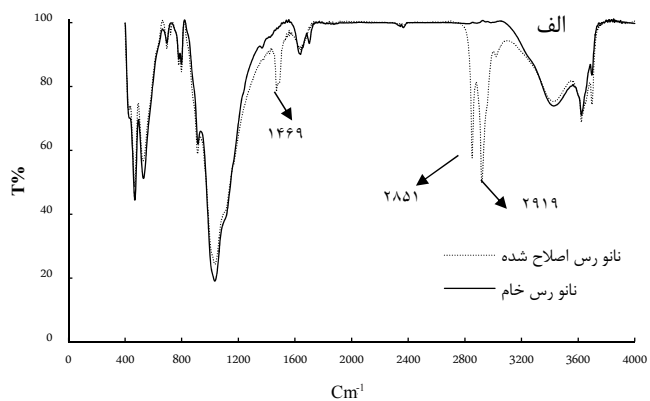
شکل ۱- الف- طیف FTIR ب- طیف XRD (میزان اصلاح CEC ۲، pH محلول اصلاح برابر ۴/۵)

فرایند، حدود ۳۰ درصد از ۴-کلروفنل حذف شد و بعد از ۱۲۰ min کارایی به حدود ۹۴ درصد رسید و در ادامه روند حذف ۴-کلروفنل ثابت ماند. برای نانورس اصلاح شده در pH های ۷ و ۸/۵ کارایی حذف کمتر و در پایان ۲۴۰ min کارایی حذف به ترتیب ۷۰ و ۵۸ درصد بود. برای نانورس خام کارایی حذف ۴-کلروفنل در پایان فرایند در حدود ۱۰ درصد مشاهده شد. با توجه به نمودار ۱، بهترین pH برای اصلاح نانورس برابر ۴/۵ و زمان بهینه ۱۲۰ min تعیین شد.

معادله خطی سینتیک شبه درجه دوم در معادله ۷ نشان داده شده است (۲۳).

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{(K_{rp}q_p^2)} + \frac{t}{q_p} \quad (7)$$

در این معادله:  $q_t$  مقدار فنل جذب شده در لحظه  $t$  بر حسب  $\text{mg/g}$ ،  $q_p$  مقدار فنل جذب شده در زمان تعادل بر حسب  $\text{mg/g}$  به ترتیب در معادله سینتیک شبه درجه اول و دوم،  $K_{rp}$  ثابت جذب سینتیک شبه درجه اول بر حسب  $\text{min}^{-1}$ ،  $K_{pp}$  ثابت جذب سینتیک شبه درجه دوم بر حسب  $\text{g/mg.min}$   $t$  زمان بر حسب  $\text{min}$ . برای انتخاب سینتیک و ایزوترم جذب منطبق بر جذب ۴-کلروفنل از ضریب همبستگی ( $R^2$ ) استفاده شد.



### آنالیز XRD

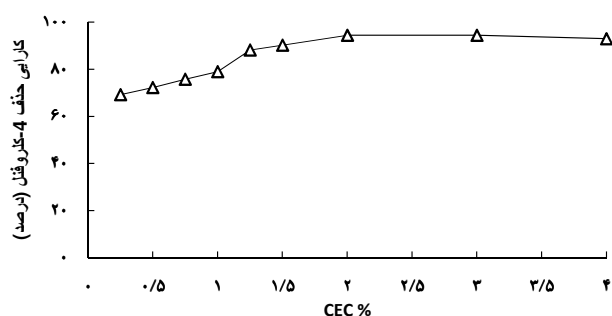
شکل ۱ قسمت ب، طیف XRD نانورس خام و نانورس اصلاح شده با سورفکتانت را نشان می‌دهد. اصلاح نانورس با سورفکتانت کاتیونی سبب افزایش فاصله پایه از ۱۷ به ۲۴ گردید.

### تاثیر زمان تماس

اثر زمان تماس بر حذف ۴-کلروفنل توسط نانورس خام و نانورس اصلاح شده در نمودار ۱ قابل مشاهده است، برای نانورس اصلاح شده در pH برابر ۴/۵ بعد از ۱۵ min از

## تاثیر بارگذاری سورفکتانت کاتیونی TDTAB

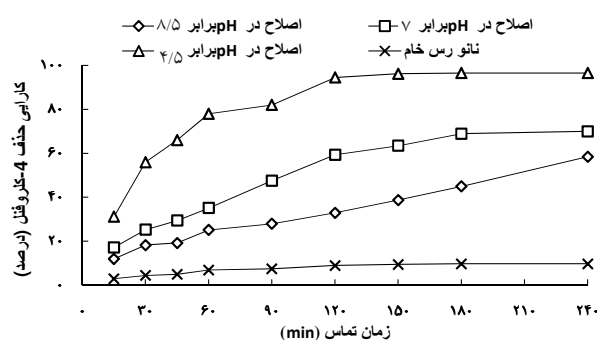
تاثیر تغییرات بارگذاری سورفکتانت کاتیونی TDTAB در محدوده ۰/۲۵ تا ۴ CEC، در نمودار ۳ نشان داده شده است. با افزایش بارگذاری سورفکتانت از ۰/۲۵ به ۲ CEC کارایی حذف ۴-کلروفنل از حدود ۶۹ درصد به حدود ۹۴ درصد افزایش یافت، این درحالی بود که افزایش بارگذاری سورفکتانت به ۴ CEC کارایی حذف را به حدود ۹۳ درصد کاهش داد.



نمودار ۳- تاثیر بارگذاری سورفکتانت بر حذف ۴-کلروفنل (مقدار جاذب ۰/۲۵ g، pH اولیه محلول برابر ۱۱، pH محلول اصلاح برابر ۴/۵، ۴-کلروفنل ۱۰۰ mg/L، زمان ۱۲۰ min)

## تاثیر مقدار جاذب

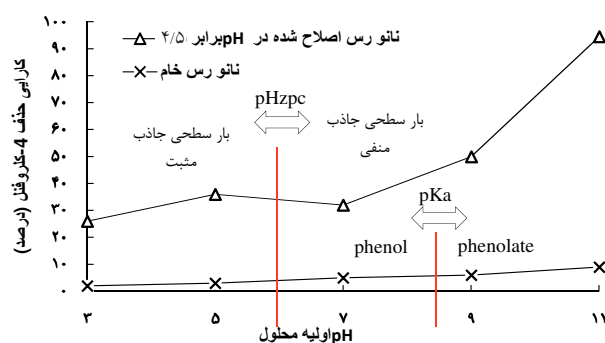
نمودار ۴ تاثیر تغییرات مقدار جاذب بر کارایی حذف ۴-کلروفنل را نشان می‌دهد، افزایش غلظت نانورس اصلاح شده از ۰/۰۵ به ۰/۲۵ g کارایی حذف ۴-کلروفنل را از ۱۳/۵ به ۹۴/۵ درصد افزایش می‌دهد، همچنین با دو برابر کردن مقدار نانورس اصلاح شده از ۰/۲۵ به ۰/۵ g کارایی حذف از ۹۴/۵ به ۹۸/۴۵ درصد افزایش پیدا کرد. این درحالی بود که با افزایش غلظت نانورس خام از ۰/۰۵ به ۰/۵ g کارایی حذف ۴-کلروفنل از ۲/۵ به حدود ۱۲/۵ درصد افزایش داشت.



نمودار ۱- تاثیر زمان تماس بر حذف ۴-کلروفنل (pH اولیه محلول برابر ۱۱، میزان اصلاح CEC ۲، ۴-کلروفنل ۱۰۰ mg/L، مقدار جاذب ۰/۲۵ g)

## تاثیر pH اولیه محلول ۴-کلروفنل

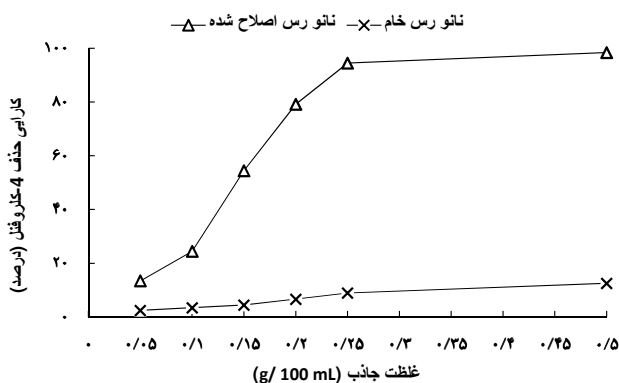
نمودار ۲ تاثیر تغییرات pH اولیه محلول بر حذف ۴-کلروفنل را نشان می‌دهد. کارایی حذف ۴-کلروفنل با افزایش pH از ۳ به ۱۱ افزایش داشت به طوری که کارایی حذف در pH برابر ۳ و ۱۱ برای نانورس اصلاح شده در حدود ۲۶ و ۹۴ درصد و برای نانورس خام نیز بیشترین کارایی حذف در pH برابر ۱۱ بود. همچنین  $pH_{zpc}$  برای نانورس خام و نانورس اصلاح شده به ترتیب برابر ۵/۵ و ۶ بدست آمد.



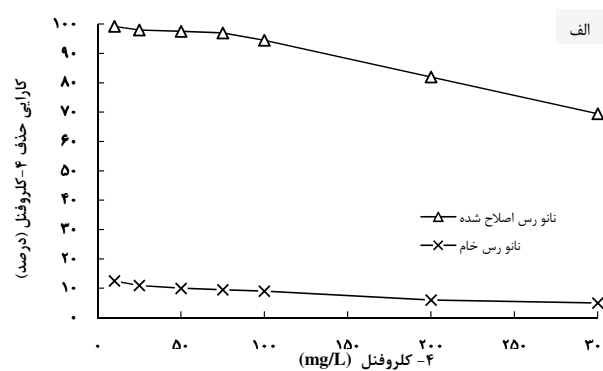
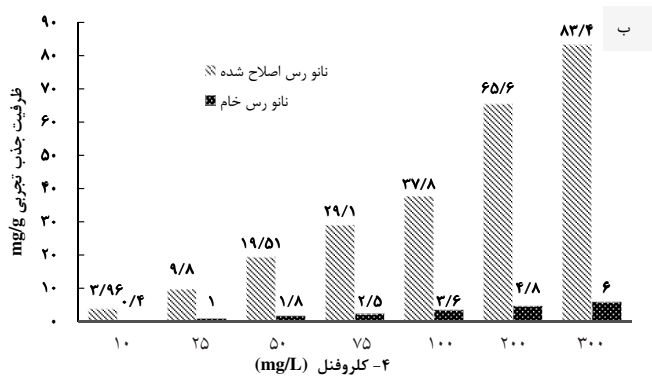
نمودار ۲- تاثیر pH اولیه محلول بر حذف ۴-کلروفنل (مقدار جاذب ۰/۲۵ g، میزان اصلاح CEC ۲، ۴-کلروفنل ۱۰۰ mg/L، زمان ۱۲۰ min)

### تأثیر غلظت ۴-کلروفنل

تأثیر افزایش غلظت ۴-کلروفنل بر ظرفیت جذب و کارایی حذف ۴-کلروفنل در نمودار ۵ قسمت الف و ب قابل مشاهده است. در کاربرد نانورس اصلاح شده بعنوان جاذب، با افزایش غلظت ۴-کلروفنل از ۱۰ به ۳۰۰ mg/L کارایی حذف از حدود ۹۸ به ۶۹/۵ درصد کاهش یافت در همین شرایط ظرفیت جذب از ۳/۹۶ به ۸۳/۴ mg/g افزایش یافت. در کاربرد نانورس خام در همین شرایط کارایی حذف از حدود ۱۳ به ۵ درصد کاهش و ظرفیت جذب از ۰/۴ به ۶ mg/g افزایش داشت.



نمودار ۴- تأثیر مقدار جاذب (pH اولیه محلول برابر ۱۱، pH شرایط اصلاح برابر ۴/۵، میزان اصلاح CEC ۲، ۴-کلروفنل ۱۰۰ mg/L، زمان تعادل ۱۲۰ min)



نمودار ۵- الف - تأثیر تغییرات غلظت ۴-کلروفنل بر کارایی حذف ب- تأثیر تغییرات غلظت ۴-کلروفنل بر ظرفیت جذب (pH اولیه محلول برابر ۱۱، pH محلول اصلاح برابر ۴/۵، مقدار جاذب ۰/۲۵ g، میزان اصلاح CEC ۲، زمان تعادل ۱۲۰ min)

نانورس خام و اصلاح شده با مدل ایزوترم لانگمویر و سینتیک شبه درجه دوم مطابقت دارد. براساس مدل لانگمویر، ظرفیت جذب حداکثری ( $q_m$ ) نانورس خام و اصلاح شده به ترتیب برابر ۰/۵ و ۲۵/۷۷ mg/g بدست آمد.

### ایزوترم و سینتیک جذب

ضرایب ایزوترمیک و سینتیکی جذب ۴-کلروفنل بر نانورس خام و اصلاح شده به ترتیب در جداول ۱ و ۲ قابل مشاهده است، با توجه به ضریب همبستگی ( $R^2$ ) جذب ۴-کلروفنل بر

جدول ۱- ضرایب ایزوترمیک جذب ۴-کلروفنل (pH اولیه محلول برابر ۱۱، اصلاح CEC ۲، مقدار جاذب ۰/۲۵ g، زمان ۱۲۰ min)

ایزوترم فروندلیچ			ایزوترم لانگمویر			نوع جاذب
$R^2$	$K_f$	$1/n$	$R^2$	$K_L$	$q_m$	
۰/۸۹۳۴	$1/5 \times 10^{-11}$	۵/۸۸	۰/۹۱۴۲	۰/۰۰۹۳	۰/۵	رس خام
۰/۱۰۴۶	۲۴/۴	۰/۰۶	۰/۹۷۵۳	۰/۲۴	۲۵/۷۷	رس اصلاح شده

جدول ۲- ضرایب سینتیکی جذب ۴-کلروفنل (pH اولیه محلول برابر ۱۱، اصلاح CEC ۲، ۴-کلروفنل ۱۰۰ mg/L، مقدار جاذب ۰/۲۵ g)

سینتیک شبه درجه دوم			سینتیک شبه درجه اول			نوع جاذب
$R^2$	$K_{rp}$	$q_2$	$R^2$	$K_{1p}$	$q_1$	
۰/۹۸۹۱	۰/۰۰۰۰۳۸۸	۴/۲۱	۰/۸۹۳۸	۰/۰۰۶۴	۳/۴۸	رس خام
۰/۹۹۳۴	۰/۰۰۰۰۷۶۶	۴۴/۸۴	۰/۷۸۹۸	۰/۰۰۷۴	۲۴/۱۱	رس اصلاح شده

## بحث

مطابق شکل ۱ قسمت الف، ایجاد باندهای جدید در ساختار نانورس بعد از اصلاح با سورفکتانت کاتیونی مربوط به گروه  $CH_3-$  است، این گروه عاملی معرف وارد شدن زنجیره‌های کربنی موجود در ساختار سورفکتانت به لایه‌های نانورس است، (۲۷-۲۵). همانطور که شکل ۱ قسمت ب نشان می‌دهد اصلاح نانورس با سورفکتانت کاتیونی TDTAB، فاصله بین لایه‌ایی را از ۱۷ به  $24 \text{ \AA}$  افزایش داد. در مطالعه‌ایی که Wu و همکاران (۱۶) در اصلاح کلسیم مونت موریلونیت با سورفکتانت کاتیونی هگزادسیل تری متیل آمونیوم بروماید انجام دادند، فاصله بین لایه‌ایی از  $1/53$  به  $2/16 \text{ nm}$  افزایش داشت.

همانطور که از نمودار ۱ قابل مشاهده است تغییر pH محلول اصلاح می‌تواند بر کیفیت اصلاح اثرگذار باشد، در مطالعه حاضر بیشترین میزان جذب ۴-کلروفنل بر نانورس اصلاح شده در اصلاح با pH برابر ۴/۵ مشاهده شد، مطابق با همین نتایج در مطالعه‌ایی که Wang و همکاران (۲۸) بر اصلاح مونت موریلونیت با سورفکتانت تترامتیلو فسفونیوم کلراید در محلول‌های با pH مختلف انجام داد، اصلاح مونت موریلونیت در محلول اسیدی بعنوان بهترین محلول اصلاح تعیین شد، اصلاح در محلول اسیدی قادر است فاصله بین لایه‌های رس را بیشتر افزایش دهد، همچنین واکنش ۱ در محلول اسیدی بهتر صورت می‌گیرد. مطابق با نمودار ۱ با گذشت زمان، در ابتدای فرایند به دلیل وجود سایت‌های خالی و آماده جذب، کارایی حذف افزایش می‌یابد اما با رسیدن به نقطه تعادل به دلیل اشباع شدن سایت‌های فعال جذب، فرایند به حالت پایا (-steady state condition) می‌رسد، بر همین اساس زمان تعادل برای

جذب ۴-کلروفنل بر نانورس خام و اصلاح شده برابر min ۱۲۰ تعیین شد، در مطالعه‌ایی که Acisli و همکاران (۲۹) در زمینه جذب رنگ ۱۷ Acid Red توسط نانورس اصلاح شده با دودسیل تری متیل آمونیوم بروماید انجام داده‌اند، زمان رسیدن به تعادل برابر min ۳۰ بدست آمد، در همین راستا، Yang و همکاران (۳۰) از ارگانو مونت موریلونیت اصلاح شده با یک سورفکتانت دو قطبی برای حذف فنل و ۲-نفتول استفاده نموده‌اند، در این مطالعه زمان تعادل برای جذب فنل و ۲-نفتول به ترتیب ۶۰ و min ۱۲۰ بدست آمد؛ همچنین بهترین pH برای این مطالعه به ترتیب ۱۰ و ۶ بود. Liu و همکاران (۳۱) نانورس اصلاح شده با سورفکتانت دو قطبی حاوی هیدروکسیل را برای حذف فنل و کتکول استفاده کردند، در این مطالعه زمان تعادل و pH بهینه به ترتیب ۱۲۰ و min ۱۰ بدست آمد.

یکی از مهمترین فاکتورهای موثر در فرایند جذب سطحی، pH اولیه محلول است، مطابق با نمودار ۲ در این مطالعه pH بهینه برای جذب ۴-کلروفنل برابر ۱۱ بدست آمد. تغییر pH اولیه محلول با اثر مستقیم روی شارژ سطح جاذب و تغییر حالت شیمیایی آلاینده بر کارایی جذب تاثیرگذار است، در همین رابطه ثابت تجزیه اسید-باز (pKa) برای ۴-کلروفنل برابر ۸/۷ است، لذا در محیط‌های آبی که pH محلول بیشتر از ثابت pKa ۴-کلروفنل باشد، تمام ۴-کلروفنل موجود در محلول یونیزه شده (۳۲). در مطالعه‌ایی که Nava و همکاران (۳۳) بر جذب فنل در بتونیت اصلاح شده با سورفکتانت انجام داد، در pH برابر ۱۱ بیشترین جذب فنل رخ داد، در این شرایط فنل موجود در محلول بیشتر به صورت یون فنلات (phenolate) حضور داشته که در مقایسه با مولکول فنل

مقادیر ثابت سطح فعال و سایت‌های جذب موجود در جاذب، کارایی جذب افزایش می‌یابد، با افزایش غلظت آلاینده رقابت برای جذب شدن افزایش و لذا کارایی جذب کاهش می‌یابد، همچنین افزایش میزان ظرفیت جذب با افزایش غلظت اولیه آلاینده به دلیل ایجاد گرادیان غلظت است (۹).

ایزوترم جذب چگونگی فعل و انفعالات بین جاذب و جذب شونده را مشخص می‌کند و در نهایت ظرفیت جذب و مقدار بهینه جاذب را تعیین می‌کند، مطابق با جدول ۱ جذب ۴-کلروفنل بر نانورس خام و اصلاح شده با سورفکتانت کاتیونی TDTAB از مدل ایزوترم لانگمویر تبعیت می‌کند. در مطالعه Su و همکاران (۲۳) جذب فنل با ارگانو مونت موریلونیت با مدل ایزوترم لانگمویر مطابقت داشت. در مطالعه Bingjie و همکاران (۲۵) مدل ایزوترم لانگمویر، بهترین ایزوترم برای توصیف جذب کروم شش ظرفیتی بر مونت موریلونیت اصلاح شده با سورفکتانت کاتیونی ستیل تری متیل آمونیوم بروماید انتخاب شد. براساس مدل ایزوترم لانگمویر، جذب سطحی بصورت تک لایه اتفاق می‌افتد و هر سایت تنها می‌تواند محل جذب یک گونه جذب شونده باشد، همچنین جذب به صورت موضعی بوده و به وسیله برخورد مولکول‌های جذب شونده با محل‌های خالی رخ می‌دهد. با کاربرد معادله ۴ برای تعیین قابلیت مدل لانگمویر، مقدار  $R_L$  برابر  $0/0136$  تا  $0/29$  بدست آمد، که حاکی از قابل قبول بودن جذب است (۳۶). مطابق جدول ۱ مقدار ضریب  $n$  در مدل فروندلیچ برای نانورس خام و اصلاح شده به ترتیب  $0/17$  و  $16$  بدست آمد که حاکی از جذب ضعیف برای نانورس خام و جذب مطلوب برای نانورس اصلاح شده است. همچنین بزرگتر بودن ضرایب  $K_1$  و  $K_f$  در نانورس اصلاح شده نشان‌دهنده مطلوب بودن جذب ۴-کلروفنل با نانورس اصلاح شده در مقایسه با نانورس خام است.

با توجه به مقادیر ضریب همبستگی ( $R^2$ ) طبق جدول ۲ فرایند جذب ۴-کلروفنل بر نانورس خام و اصلاح شده از مدل سینتیک شبه درجه دوم تبعیت می‌کند. مطابق جدول ۲ برای نانورس اصلاح شده؛ ظرفیت جذب محاسباتی سینتیک

بهتر جذب می‌شود. Płaska و همکاران (۲۷) pH بهینه برای جذب فنل بر رس طبیعی اصلاح شده با سورفکتانت کاتیونی هگزا دسیل تری متیل آمونیوم بروماید را pHهای بالای ۸ به خصوص pH برابر ۱۰ بدست آورده‌اند. همچنین در این مطالعه  $pH_{zpc}$  نانورس خام و اصلاح شده به ترتیب برابر  $5/5$  و  $6$  بدست آمد، در محلول‌های با pH کمتر از  $pH_{zpc}$ ، بار الکتریکی غالب در سطح جاذب‌ها مثبت است و از آنجا که در محلول‌های اسیدی شکل مولکولی ترکیبات فنلی غالب است لذا کارایی نانورس خام و اصلاح شده در جذب ۴-کلروفنل کاهش می‌یابد (۳۴).

مطابق نمودار ۳ استفاده از سورفکتانت در اصلاح رس با ایجاد خاصیت ارگانوفیل و افزایش فاصله پایه (Basal spacing) بین ورقه‌های رس، سبب افزایش کارایی فرایند جذب با رس می‌گردد، در مطالعه Park و همکاران (۱۰) جذب p-نیتروفنل با ارگانو رس، افزایش میزان بارگذاری سورفکتانت باعث افزایش فاصله پایه و افزایش جذب شد. برخی از مطالعات حاکی از آن است که افزایش بارگذاری سورفکتانت از حد مشخصی سبب کاهش فاصله پایه و در نتیجه کاهش کارایی جاذب مورد نظر خواهد شد (۳۵). در مطالعه Nourmoradi و همکاران (۹) در زمینه حذف ترکیبات BTEX، با مونت موریلونیت اصلاح شده با سورفکتانت کاتیونی، ظرفیت جذب با افزایش میزان بارگذاری سورفکتانت تا ۲ برابر میزان CEC افزایش داشت، این در حالی بود که افزایش میزان بارگذاری سورفکتانت از ۲ به ۴، ظرفیت جذب را کاهش داد. طبق نمودار ۴، افزایش مقدار جاذب از طریق افزایش سطح تماس بین آلاینده و ایجاد مکان‌های جذب بیشتر، سبب افزایش کارایی فرایند در جذب آلاینده می‌شود (۲۵). نمودار ۵ قسمت الف و ب حاکی از آن است که کارایی جذب به شدت تابعی از غلظت اولیه آلاینده در محلول است، افزایش غلظت آلاینده سبب کاهش کارایی جذب شده؛ این در حالی است که تاثیر افزایش غلظت آلاینده بر روند ظرفیت جذب متفاوت بوده و با افزایش غلظت آلاینده، ظرفیت جذب افزایش می‌یابد. در غلظت‌های کم آلاینده و با

کاهش pH محلول سورفکتانت از ۸/۵ به ۴/۵ کارایی حذف را افزایش داد. با افزایش بارگذاری سورفکتانت از ۰/۲۵ به CEC ۲ کارایی حذف از ۶۹/۲۵ به ۹۴/۵ درصد افزایش یافت. افزایش غلظت ۴-کلروفنل و مقدار جاذب کارایی حذف ۴-کلروفنل را به ترتیب کاهش و افزایش داد. جذب ۴-کلروفنل بر نانورس خام و اصلاح شده با ایزوترم لانگمویر و سینتیک شبه درجه دوم مطابقت داشت. نتایج آنالیز FTIR و XRD نانورس اصلاح شده، به ترتیب ایجاد خاصیت آب‌گریزی و افزایش فاصله بین لایه‌ها از ۱۷ به  $24 \text{ \AA}$  را نشان داد.

### تشکر و قدردانی

این مقاله حاصل پایان‌نامه با عنوان "مقایسه کارایی نانورس خام و نانورس اصلاح شده با سورفکتانت کاتیونی تترا دسیل تری متیل آمونیوم بروماید در حذف ۴-کلروفنل از محیط‌های آبی" در مقطع کارشناسی ارشد در سال ۹۲ و کد ۹۲۰۱۲۷۲۱۷ است که با حمایت دانشکاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی، درمانی همدان اجرا شده است که بدین وسیله قدردانی می‌گردد.

شبه درجه دوم ( $q_2$ )  $44/84 \text{ mg/g}$  نسبت به ظرفیت جذب محاسباتی سینتیک شبه درجه اول ( $q_1$ )  $24/11 \text{ mg/g}$  به ظرفیت جذب تجربی  $37/8 \text{ mg/g}$  (نمودار ۵- قسمت ب) نزدیکتر است لذا جذب از نوع جذب شیمیایی است، در سینتیک شبه درجه دوم فرض می‌شود که دو واکنش به صورت موازی در میزان جذب ترکیب جذب شونده بر روی جاذب موثرند، اولی سریع بوده و به سرعت به تعادل می‌رسد و دومی سرعت کمی داشته و زمان طولانی‌تری ادامه می‌یابد، در رابطه با کاربرد مونت موریلونیت در جذب آلاینده‌های معدنی و آلی مدل سینتیک شبه درجه دوم، دارای بیشترین مطابقت جهت توصیف سینتیک جذب بوده است (۲۵، ۲۶).

### نتیجه‌گیری

نتایج نشان داد، با افزایش pH محلول از ۳ به ۱۱ کارایی حذف ۴-کلروفنل افزایش می‌یابد به طوری که در pH برابر ۱۱، غلظت ۴-کلروفنل و مقدار جاذب به ترتیب برابر  $100 \text{ mg/L}$ ،  $0/25 \text{ g}$  و بعد از  $120 \text{ min}$  کارایی حذف در فرایند جذب با نانورس خام و اصلاح شده به ترتیب ۹ و ۹۴/۵ درصد بود.

### منابع

- Noorimotlagh Z, Shahriyar S, Darvishi Cheshmeh Soltani R, Tajik R. Optimized adsorption of 4-chlorophenol onto activated carbon derived from milk vetch utilizing response surface methodology. *Desalination and Water Treatment*. 2016;57(30):14213-26.
- Jimenez-Becerril J, Martinez-Hernandez A, Granados-Correa F, Zavala Arce RE. Methylene blue and 4-chlorophenol photodegradation using Gamma-irradiated titanium oxide. *Journal of the Chemical Society of Pakistan*. 2013;35(1):23-26.
- Olaniran AO, Igbinsola EO. Chlorophenols and other related derivatives of environmental concern: properties, distribution and microbial degradation processes. *Chemosphere*. 2011;83(10):1297-306.
- Elghniji K, Hentati O, Mlaik N, Mahfoudh A, Ksibi M. Photocatalytic degradation of 4-chlorophenol under P-modified TiO<sub>2</sub>/UV system: Kinetics, intermediates, phytotoxicity and acute toxicity. *Journal of Environmental Sciences*. 2012;24(3):479-87.
- Bilgili MS, Varank G, Sekman E, Top S, Özçimen D, Yazıcı R. Modeling 4-chlorophenol removal from aqueous solutions by granular activated carbon. *Environmental Modeling and Assessment*. 2012;17(3):289-300.
- Kurniawan TA, Waihung L, Repo E, Sillanpää ME. Removal of 4-chlorophenol from contaminated water using coconut shell waste pretreated with chemical agents. *Journal of chemical Technology and Bio-technology*. 2010;85(12):1616-27.
- Su J, Huang H-G, Jin X-Y, Lu X-Q, Chen Z-L. Synthesis, characterization and kinetic of a surfactant-modified bentonite used to remove As (III) and As (V) from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*. 2011;185(1):63-70.
- Özcan A, Ömeroğlu Ç, Erdoğan Y, Özcan AS. Modification of bentonite with a cationic surfactant: an adsorption study of textile dye Reactive Blue 19. *Journal of Hazardous Materials*. 2007;140(1):173-79.
- Nourmoradi H, Nikaeen M, Khiadani M. Removal of benzene, toluene, ethylbenzene and xylene (BTEX) from aqueous solutions by montmorillonite modified with nonionic surfactant: Equilibrium, kinetic and thermodynamic study. *Chemical Engineering Journal*. 2012;191:341-48.
- Park Y, Ayoko GA, Frost RL. Characterisation of organoclays and adsorption of p-nitrophenol: Environmental application. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2011;360(2):440-56.
- Singla P, Mehta R, Upadhyay SN. Clay modification by the use of organic cations. *Green and Sustainable Chemistry*. 2012;2(01):21-25.
- Liu P, Zhang L. Adsorption of dyes from aqueous solutions or suspensions with clay nano-adsorbents. *Separation and Purification Technology*. 2007;58(1):32-39.

13. Liu B, Wang X, Yang B, Sun R. Rapid modification of montmorillonite with novel cationic Gemini surfactants and its adsorption for methyl orange. *Materials Chemistry and Physics*. 2011;130(3):1220-26.
14. Zhou Q, Deng S, Yu Q, Zhang Q, Yu G, Huang J, et al. Sorption of perfluorooctane sulfonate on organo-montmorillonites. *Chemosphere*. 2010;78(6):688-94.
15. Tiwari RR, Khilar KC, Natarajan U. Synthesis and characterization of novel organo-montmorillonites. *Applied Clay Science*. 2008;38(3):203-208.
16. Wu P, Dai Y, Long H, Zhu N, Li P, Wu J, et al. Characterization of organo-montmorillonites and comparison for Sr (II) removal: Equilibrium and kinetic studies. *Chemical Engineering Journal*. 2012;191:288-96.
17. Mishra AK, Allauddin S, Narayan R, Aminabhavi TM, Raju K. Characterization of surface-modified montmorillonite nanocomposites. *Ceramics International*. 2012;38(2):929-34.
18. Kumar ASK, Ramachandran R, Kalidhasan S, Rajesh V, Rajesh N. Potential application of dodecylamine modified sodium montmorillonite as an effective adsorbent for hexavalent chromium. *Chemical Engineering Journal*. 2012;211:396-405.
19. Mahesh KV, Murthy HN, Kumaraswamy B, Raghavendra N, Sridhar R, Krishna M, et al. Synthesis and characterization of organomodified Na-MMT using cation and anion surfactants. *Frontiers of Chemistry in China*. 2011;6(2):153-58.
20. Nikkha AA, Zilouei H, Asadinezhad A, Keshavarz A. Removal of oil from water using polyurethane foam modified with nanoclay. *Chemical Engineering Journal*. 2015;262:278-85.
21. Hassani A, Khataee A, Karaca S, Shirzad-Siboni M. Surfactant-modified montmorillonite as a nano-sized adsorbent for removal of an insecticide: Kinetic and isotherm studies. *Environmental Technology*. 2015;36(24):3125-35.
22. Zhu J, Qing Y, Wang T, Zhu R, Wei J, Tao Q, et al. Preparation and characterization of zwitterionic surfactant-modified montmorillonites. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2011;360(2):386-92.
23. Su J, Lin H-f, Wang Q-P, Xie Z-M, Chen Z-l. Adsorption of phenol from aqueous solutions by organomontmorillonite. *Desalination*. 2011;269(1-3):163-69.
24. Yuan CG, Zhang Y, Wang S, Chang A. Separation and preconcentration of palladium using modified multi-walled carbon nanotubes without chelating agent. *Microchimica Acta*. 2011;173(3):361-67.
25. Hu B, Luo H. Adsorption of hexavalent chromium onto montmorillonite modified with hydroxyaluminum and cetyltrimethylammonium bromide. *Applied Surface Science*. 2010;257(3):769-75.
26. Chen D, Chen J, Luan X, Ji H, Xia Z. Characterization of anion-cationic surfactants modified montmorillonite and its application for the removal of methyl orange. *Chemical Engineering Journal*. 2011;171(3):1150-58.
27. Gładysz-Płaska A, Majdan M, Pikus S, Sternik D. Simultaneous adsorption of chromium (VI) and phenol on natural red clay modified by HDTMA. *Chemical Engineering Journal*. 2012;179:140-50.
28. Wang J, Du Y, Sun K, Sun Y, Pan C, Zhao Y. RE-TRACTED: Organoclays prepared from montmorillonites with tetramethylolphosphonium chloride in different pH conditions. *Powder Technology*. 2013;247:178-87.
29. Acisli O, Khataee A, Karaca S, Sheydaei M. Modification of nanosized natural montmorillonite for ultrasound-enhanced adsorption of Acid Red 17. *Ultrasonics Sonochemistry*. 2016;31:116-21.
30. Yang S, Gao M, Luo Z, Yang Q. The characterization of organo-montmorillonite modified with a novel aromatic-containing gemini surfactant and its comparative adsorption for 2-naphthol and phenol. *Chemical Engineering Journal*. 2015;268:125-34.
31. Liu Y, Gao M, Gu Z, Luo Z, Ye Y, Lu L. Comparison between the removal of phenol and catechol by modified montmorillonite with two novel hydroxyl-containing Gemini surfactants. *Journal of Hazardous Materials*. 2014;267:71-80.
32. Akçay M, Akçay G. The removal of phenolic compounds from aqueous solutions by organophilic bentonite. *Journal of Hazardous Materials*. 2004;113(1-3):189-93.
33. Diaz-Nava M, Olguin M, Solache-Ríos M. Adsorption of phenol onto surfactants modified benton-

- ite. Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry. 2012;74(1-4):67-75.
34. Ouhadi V, Amiri M. Geo-environmental behaviour of nanoclays in interaction with heavy metals contaminant. Amirkabir Journal of Civil and Environmental Engineering. 2011;42:29-36 (in Persian).
35. Zhu J, Wang T, Zhu R, Ge F, Yuan P, He H. Expansion characteristics of organo montmorillonites during the intercalation, aging, drying and rehydration processes: Effect of surfactant/CEC ratio. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2011;384(1):401-407.
36. Ai L, Zhou Y, Jiang J. Removal of methylene blue from aqueous solution by montmorillonite/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> composite with magnetic separation performance. Desalination. 2011;266(1):72-77.



Available online: <http://ijhe.tums.ac.ir>

Original Article



## Comparison performance of raw and cationic surfactant modified nanoclay in removal of 4-chlorophenol from aqueous solutions

A Seid-Mohammadi, AR Rahmani, Gh Asgari, S Bajalan, A Shabanloo\*

Department of Environmental Health, Faculty of Health, Hamadan University of Medical Sciences, Hamadan, Iran

### ARTICLE INFORMATION:

**Received:** 8 January 2017

**Revised:** 15 March 2017

**Accepted:** 4 April 2017

**Published:** 21 June 2017

**Key words:** Clay, Surfactant, 4-chlorophenol, Montmorillonite, Isotherm

**\*Corresponding Author:**

shabanlo\_a@yahoo.com

### ABSTRACT

**Background and Objective:** Main sources of 4-chlorophenol wastewater are petroleum industry, coal, paper and resin production. The aim of this study was to compare the performance of raw and cationic surfactant modified nanoclay in removal of 4-chlorophenol from aqueous solutions.

**Materials and Methods:** The influence of contact time, initial pH of solution, adsorbent dosage and 4-chlorophenol concentration as effective parameters in adsorption process and the influence of modification solution pH and surfactant loading rates were investigated. The modified nanoclay was characterized by Fourier transform infrared (FTIR) and X-ray diffraction (XRD) spectroscopy. Finally, the isotherm and adsorption kinetics were investigated.

**Results:** The removal efficiency of 4-chlorophenol was increased by increasing the initial pH from 3 to 11, so that after of 120 min, the absorption efficiency at an initial 4-chlorophenol concentration of 100 mg/L and 0.25 g adsorbate was 26 and 95.5 % at pH 3 and 11, respectively. Under the same conditions the removal efficiency for the raw nanoclay was 2 and 9% at pH 3 and 11, respectively. The FTIR and XRD analyses revealed that the nanoclay structural changed from hydrophilic to hydrophobic and the interlayer spacing was increased. The adsorption of 4-chlorophenol on raw and modified nanoclay was consistent with Langmuir and pseudo-second-order kinetics. The maximum absorption capacity of raw and modified nanoclay was 0.5 and 25.77 mg/g, respectively

**Conclusion:** The modification of nanoclay with cationic surfactant increased the adsorption efficiency of 4-chlorophenol.